

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 941 975 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.09.1999 Patentblatt 1999/37

(21) Anmeldenummer: 99104346.4

(22) Anmeldetag: 04.03.1999

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 28/02**, C04B 24/12
// (C04B28/02, 24:12),
C04B103:61, C04B111:26,
C04B111:72

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.03.1998 CH 56298

(71) Anmelder:
Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.
CH-8048 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• Bürge, Theodor A.
8954 Geroldswil (CH)
• Wombacher, Franz
8966 Oberwil-Lieli (CH)

(74) Vertreter:
Blum, Rudolf Emil Ernst et al
c/o E. Blum & Co
Patentanwälte
Vorderberg 11
8044 Zürich (CH)

(54) **Korrosionsinhibitoren enthaltender Injektionszement**

(57) Es wird ein Injektionszement auf Basis von Micro-Zement beschrieben, der Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise salzartige Produkte der Neutralisierung von Aminen mit Säuren, enthält. Dieser Zement eignet sich insbesondere zur Instandsetzung und zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Bauwerken, die feine Risse und weit unter der Oberfläche liegende Hohlräume aufweisen.

EP 0 941 975 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Injektionszement der insbesondere zur Abdichtung von Rissen im Beton und Mauerwerk geeignet ist und der gleichzeitig korrosionsinhibierend wirkt.

5 [0002] Die Verwendung von Zementleim zur Abdichtung von Rissen im Beton und im Mauerwerk hat sich seit mehr als 100 Jahren bewährt. Das breite Korngrössenspektrum von in Zementleim verwendetem Normalzement und der Wasserentzug aus daraus hergestellten, üblichen Suspensionen setzen jedoch der Anwendung bei Sanierung und Instandsetzung von Beton-Mauerwerken Grenzen. Zudem sind Suspensionen von Normalzement für die Stabilisierung von feinkörnigen Böden total ungeeignet. Während der hohe Anteil grober Zementkörner das Eindringen des Zement-

10 leims in enge Risse und Spalten behindert oder sogar verhindert, werden durch den Wasserentzug die für die Festigkeit entscheidenden Abbindereaktionen gestört oder unterbunden. Die Instandsetzung von Bauwerken, ob von historischer Bedeutung, vor einigen Jahrzehnten geschaffen, oder erst in jüngster Zeit erstellt, zählt zu den wichtigsten und zugleich zu den anspruchsvollsten Aufgaben eines Injektionsspezialisten. Um ein besseres Eindringen in die feinsten Risse und bis in weit unter der Oberfläche liegende Hohlräume zu ermöglichen, wurden mittels Injektion applizier-

15 bare Produkte entwickelt. Solche Injektionen können entweder von der Oberfläche her oder aber über im Bauwerk bereits verlegte perforierte Injektionsschläuche vorgenommen werden. Damit eine Injektion erfolgreich verläuft, sind lang anhaltend stabile Zusammensetzungen von Micro-Zement mit geeigneten Zusätzen notwendig, denn sie gewähren in der Flüssigkeitsphase den gewünschten Zusammenhalt der Suspension. Solche Injektionszemente sind beim Erstarren fähig, zu kraftschlüssigen Verbindungen bei gleicher Steifheit wie Beton oder Mörtel zu gelangen. Micro-

20 Zemente haben eine Dichte von ca. 3,10 g/cm³ und einen Blainewert von 8'000 g/cm² bis 20'000 g/cm².

Typische Korngrößenverteilung eines Micro-Zementes

[0003]

kleiner als 2 µm ca.	25 %
kleiner als 4 µm ca.	32 %
kleiner als 8 µm ca.	20 %
kleiner als 16 µm ca.	23 %

35 Typische Druckfestigkeitsentwicklung

[0004]

nach 1 Tag:	ca. 40 N/mm ²
nach 2 Tagen:	ca. 50 N/mm ²
nach 7 Tagen:	ca. 60 N/mm ²
nach 28 Tagen:	ca. 65 N/mm ²

[0005] Obschon solche Injektionszemente einen bedeutenden Fortschritt gegenüber normalem Zementleim darstellen, ermöglicht ihr Einsatz keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Zwar wird der Wasserzutritt zu den Armierungen stark vermindert, doch im Bauwerk verbleibende Feuchtigkeit sowie korrosionsfördernde Stoffe können weiterhin schädigend auf die Armierungen einwirken.

[0006] EP 0 247 773 offenbart das Einbringen von Korrosionsinhibitor, beispielsweise auf einem Trägermaterial, in eigens dafür angebrachte Bohrlöcher. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass einerseits eine mechanische Bearbeitung des zu sanierenden Bauwerks notwendig wird, andererseits der Korrosionsinhibitor nicht direkt den infolge der Rissbildung am meisten gefährdeten Stellen zugeführt wird.

[0007] Aus EP 0 635 463 A1 ist bereits das Zumischen von Korrosionsinhibitoren zu normalem Zement bekannt. Dieser wird für die Erstellung armierter Bauwerke verwendet. Solche Zemente weisen aber die obengenannten Nachteile auf, die sie für das Versiegeln von Rissen und Füllen tiefliegender Hohlräume ungeeignet machen.

[0008] In NL 6 906 625 wird ein Beschichtungsmaterial beschrieben, dessen Bindemittel als Korrosionsinhibitor eine grosse Menge Zinkstaub zugemischt wird. Eine solche Zusammensetzung ist für die Sanierung von Bauwerken ungeeignet, da die Zumischung grosser Zinkstaub-Mengen die Zementeigenschaft beeinflusst und zudem Zinkstaub nur ganz lokal eine Wirkung entfaltet.

5 [0009] Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein Mittel zur Abdichtung von Rissen in Beton und in Mauerwerk bereitzustellen, welches einerseits gute Abdichtung auch feinsten Risse und von Hohlräumen, die weit unter der Oberfläche liegen, gewährleistet und gleichzeitig einen nachhaltigen Korrosionsschutz bereitstellt.

[0010] Diese Aufgabe wurde gelöst durch Bereitstellen eines Injektionszements gemäss Anspruch 1, der neben einem Micro-Zement oder einer Mischung aus Micro-Zement und latenthdraulischen oder inerten Feinanteilen Korrosionsinhibitoren enthält, wobei die Korrosionsinhibitoren Aminoverbindungen und/oder Aminoalkohole umfassen. Spezielle Ausführungsformen sind den abhängigen Ansprüchen zu entnehmen. Zur Verbesserung der Pumpbarkeit können Verflüssiger, Hochleistungsverflüssiger oder Thixotropiermittel zur Abbinderegulierung Beschleuniger oder Verzögerer und zur Schwindreduzierung Expansionsmittel zugegeben werden. Der für die Anwendung vorbereitete erfindungsgemässe Injektionszement ist ein ultrafeines, mineralisches Injektionsmittel, in dem Micro-Zement mit Wasser und den Zusatzmitteln hochtourig kolloidal aufgemischt wird. Diese Microsuspension ist im Stande durch ihr hervorragendes Penetrationsvermögen in die feinsten Porenräume und Fehlstellen der Baukonstruktion einzudringen, freiliegende Armierungen zu umschliessen und vor weiterer Korrosion zu schützen. Der Korrosionsinhibitor, welcher ganz oder teilweise neutralisierte Aminoverbindungen und/oder Aminoalkohole enthält, penetriert zudem in die Umgebung der Injektionsstelle, zieht auf die Armierungseisen auf und bildet dort einen Schutzfilm gegen erneute Korrosion.

20 [0011] Die Figur zeigt das Penetrationsverhalten eines im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneten Korrosionsinhibitors.

[0012] Der Injektionszement kann hergestellt werden, indem der Korrosionsinhibitor vor oder nach dem Mahlen des Zementes oder erst kurz vor der Verwendung des Injektionszementes zugemischt wird.

[0013] Für die Erfindung vorteilhafte Korrosionsinhibitoren sind die Produkte der mindestens teilweise abgelaufenen 25 Säure/Base-Reaktion zwischen Aminoverbindungen und Säuren.

[0014] Solche Korrosionsinhibitoren können eine Aminoverbindung oder Mischungen von Aminoverbindungen sein, die gegebenenfalls mit einer Säure oder mehreren Säuren neutralisiert sind.

[0015] Geeignete Aminoverbindungen und/oder Aminoalkohole sind primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Amine, in welchen an das Stickstoffatom aliphatische und/oder aromatische und/oder cycloaliphatische Reste gebunden sind oder in denen das Stickstoffatom der Aminoverbindung einen Teil einer heterocyclischen Struktur darstellt und 30 wobei in der Aminoverbindung des Korrosionsinhibitors eine oder mehrere Aminogruppen vorhanden sind. Ebenfalls geeignet sind Aminoalkohole wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine, die pro Molekül mindestens eine Alkanolamino-Gruppierung enthalten.

[0016] Speziell geeignete Aminoverbindungen resp. Aminoalkohole sind aus der Gruppe ausgewählt, welche die folgenden Amine umfasst:

40 Cyclohexylamin
Dicyclohexylamin
N-Methyl-cyclohexylamin
N,N-Dimethyl-cyclohexylamin
N-Benzyl-dimethylamin
Hexamethylentetramin
Triethylentetramin
Diethylentriamin
45 Ethylendiamin
N,N-Dimethylethanolamin
N-Methyl-diethanolamin
Mono-, Di-, Tri-ethanolamin
Piperazin
50 Morpholin
Guanidin.

[0017] Bevorzugte Aminoverbindungen sind N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin sowie Mono-, Di- und Triethanolamin.

55 [0018] Geeignete Säuren für die teilweise Neutralisierung mittels Säure-Base-Reaktion sind einbasische oder mehrbasische anorganische oder organische Säuren, insbesondere solche Säuren, die selbst eine korrosionsvermindernde Wirkung aufweisen und/oder eine betonverflüssigende Wirkung besitzen. Speziell geeignete Säuren sind solche, die mit Calciumionen schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen oder Komplexe oder Chelate bilden. Speziell geeig-

nete Säuren sind

Phosphorsäure
 Pyrophosphorsäure
 5 Phosphonsäuren
 Benzoessäure
 Capronsäure
 Caprylsäure
 Oenanthsäure
 10 Aminobenzoessäure
 Sulfanilsäure
 Salicylsäure
 Sebazinsäure
 Oelsäure
 15 Linolsäure
 Adipinsäure
 Tetrahydroxiadipinsäure
 Milchsäure
 Weinsäure
 20 Citronensäure
 Glukonsäure
 Glukoheptonsäure
 Heptonsäure und
 Ascorbinsäure.

[0019] Bevorzugte Säuren sind Phosphonsäuren, Benzoessäure, Milchsäure, Glukonsäure, Glukoheptonsäure, Oenanthsäure und Caprylsäure.

[0020] Die Konzentration an Aminoverbindung oder Hydroxiaminoverbindung liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 Gew.-% - 2 Gew.-%, vorzugsweise um ca. 0,6 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Injektionszementes. Weder die
 30 Amine noch deren salzartige Produkte mit Säuren beeinträchtigen die Stabilität der Injektionszement-Suspension oder deren Abbindeverhalten resp. die Endfestigkeit der Reparatur-Stelle oder die Haftung an den Wänden des abgedichteten Risses.

[0021] Ein bevorzugter Micro-Zement ist oder enthält Portland-Zement.

[0022] Weitere wahlweise anwesende Zusatzstoffe sind abbindereduzierende und/oder verflüssigende und/oder thixotropierende und/oder expansiv wirkende Zusätze. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt.

[0023] Der erfindungsgemäße korrosionsinhibierende Injektionszement weist gegenüber bekannten Verfahren der Korrosionsinhibierung, beispielsweise durch Einbringen eines Korrosionsinhibitors auf einem festen Träger in zuvor
 40 anzufertigende Bohrlöcher, wesentliche Vorteile auf. Jegliche mechanische Bearbeitung der Baukonstruktion entfällt, da der Injektionszement direkt in bereits vorhandene Risse oder über im Bauwerk bereits verlegte perforierte Injektionsschläuche appliziert wird. Durch die Injektion des korrosionsinhibierenden Injektionszementes direkt in Risse, gelangt der Korrosionsinhibitor auf direktem Wege zu den am meisten gefährdeten Stellen und entfaltet somit seine primäre Wirkung dort wo sie am wesentlichsten ist. Durch die ausserordentlich gute Penetration des Korrosionsinhibitors wird gleichzeitig ein Korrosionsschutz auch an relativ weit von solchen Applikationsorten entfernten Stellen erzielt.

[0024] Neben der Verwendung zur Instandsetzung von Bauwerken mit Armierungseisen eignet sich der erfindungsgemäße Injektionszement zur Injektion der Hüllrohre bei vor- und/oder nachgespanntem Beton. Bei der Sanierung von
 45 Bauwerken kann der Injektionszement gemischt mit Wasser direkt oder über perforierte Injektionsschläuche oder -profile injiziert werden.

Beispiel 1

[0025] Die Penetration des Korrosionsinhibitors wurde an einem ausgehärteten Mörtelwürfel mit den Massen 20x20x12 cm geprüft. Die Mörtelzusammensetzung war

CEN Sand	4050 g
Portlandzement	1500 g

(fortgesetzt)

Wasser/Zement Faktor	0.49
----------------------	------

- 5 [0026] Der Inhibitor wurde in reiner Form auf die Mörteloberfläche aufgebracht, nach 3, 7 und 28 Tagen wurden 2 mm Löcher gebohrt und der Bohrstaub auf die Anwesenheit des Korrosionsinhibitors geprüft. Die Untersuchungen wurden am Institut für Radiochemie an der Universität Heidelberg sowie im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Als Untersuchungsmethode wurde SNMS (Secondary Neutron Mass Spectroscopy) angewendet. Die Penetrationstiefe des Inhibitors nach 3, 7 und 28 Tagen ist in Figur 1 dargestellt.
- 10 [0027] Durch Zugabe eines Korrosionsinhibitors zum Injektionsbindemittelgemisch kann eine weitere Korrosion der Armierung im Bauwerk gestoppt oder verzögert werden. Der Korrosionsinhibitor kann bereits im Bindemittel vorge-mischt oder erst vor der Anwendung zugesetzt werden. Unerwünschte Nebeneigenschaften treten dabei nicht auf, der Mischvorgang und die Einpressmethode werden nicht komplizierter und die Wirtschaftlichkeit ist ebenfalls gegeben.

15 Beispiel 2

- [0028] Der Einfluss des Korrosionsinhibitors auf die Verarbeitbarkeit des Injektionszementes wurde untersucht, indem die Ausflusszeiten aus einem MARSH-Trichter bei einem Wassergehalt von 65 Gew.-% bezogen auf das Zementge-wicht (bZ) und unter Zusatz von 3 Gew.-% (bZ) eines Verflüssigers ohne und mit 3 Gew.-% (bZ) wässrige Korrosions-inhibitor-Lösung (Die Lösung enthält 20 % Dimethylethanolamin neutralisiert mit Milchsäure) nach verschiedenen
- 20 Zeiten bestimmt wurde.

[0029] Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

25

Zeit nach Anmischen in Minuten	Ausflusszeit in Sekunden	
	ohne Inhibitor	mit Inhibitor
0	44	45
60	49	50

30

[0030] Der Korrosionsinhibitor verändert die Viskosität des Injektionszementslurrys nicht.

35

Patentansprüche

1. Injektionszement auf der Basis von Micro-Zement, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen Korrosions-inhibitor enthält, der eine Amino- und/oder Hydroxiaminoverbindung umfasst.
2. Injektionszement gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Micro-Zement Portlandzement oder eine Mischung von Portlandzement mit hydraulischen, latent hydraulischen und/oder inerten Zusätzen enthält.
3. Injektionszement gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er die Amino- und/oder Hydroxiami-noverbindung in einer Menge von 0,2 - 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Zementes enthält.
4. Injektionszement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Amino- und/oder Hydroxiaminoverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

40

45

50

55

Cyclohexylamin
Dicyclohexylamin
N-Methyl-cyclohexylamin
N,N-Dimethyl-cyclohexylamin
N-Benzyl-dimethylamin
Hexamethylentetramin
Triethylentetramin
Diethylentriamin
Ethylendiamin

N,N-Dimethylethanolamin
 N-Methyl-diethanolamin
 Mono-, Di-, Tri-ethanolamin
 Piperazin
 Morpholin und
 Guanidin.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5. Injektionszement gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Amino- und/oder Hydroxiaminoverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Mono-, Di-, Triethanolamin.

6. Injektionszement gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Amino- und/oder Hydroxiaminoverbindung teilweise oder vollständig mit einer Säure neutralisiert ist.

7. Injektionszement gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

Phosphorsäure
 Pyrophosphorsäure
 Phosphonsäuren
 Benzoesäure
 Capronsäure
 Caprylsäure
 Oenanthsäure
 Aminobenzoesäure
 Sulfanilsäure
 Salicylsäure
 Sebazinsäure
 Oelsäure
 Linolsäure
 Adipinsäure
 Tetrahydroxiadipinsäure
 Milchsäure
 Weinsäure
 Citronensäure
 Glukonsäure

Glukoheptonsäure
 Heptonsäure und
 Ascorbinsäure.

8. Injektionszement gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphonsäuren, Benzoesäure, Milchsäure, Glukonsäure, Glukoheptonsäure, Oenanthsäure, Caprylsäure.

9. Injektionszement gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er abbinderreduzierende und/oder verflüssigende und/oder thixotropierende und/oder expansiv wirkende Zusätze enthält.

10. Verfahren zur Herstellung eines Injektionszements gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Korrosionsinhibitor vor oder nach dem Mahlen des Zementes zugemischt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Injektionszements gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Korrosionsinhibitor kurz vor der Verwendung des Injektionszements zugemischt wird.

12. Verwendung des Injektionszementes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er gemischt mit Wasser direkt oder über perforierte Injektionsschläuche oder -profile injiziert wird.

13. Verwendung des Injektionszementes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Instandsetzung von Bauwerken mit

Armierungseisen.

14. Verwendung des Injektionszementes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Injektion der Hüllrohre bei vor- und/oder nachgespanntem Beton.

5

10

15

20

25

30

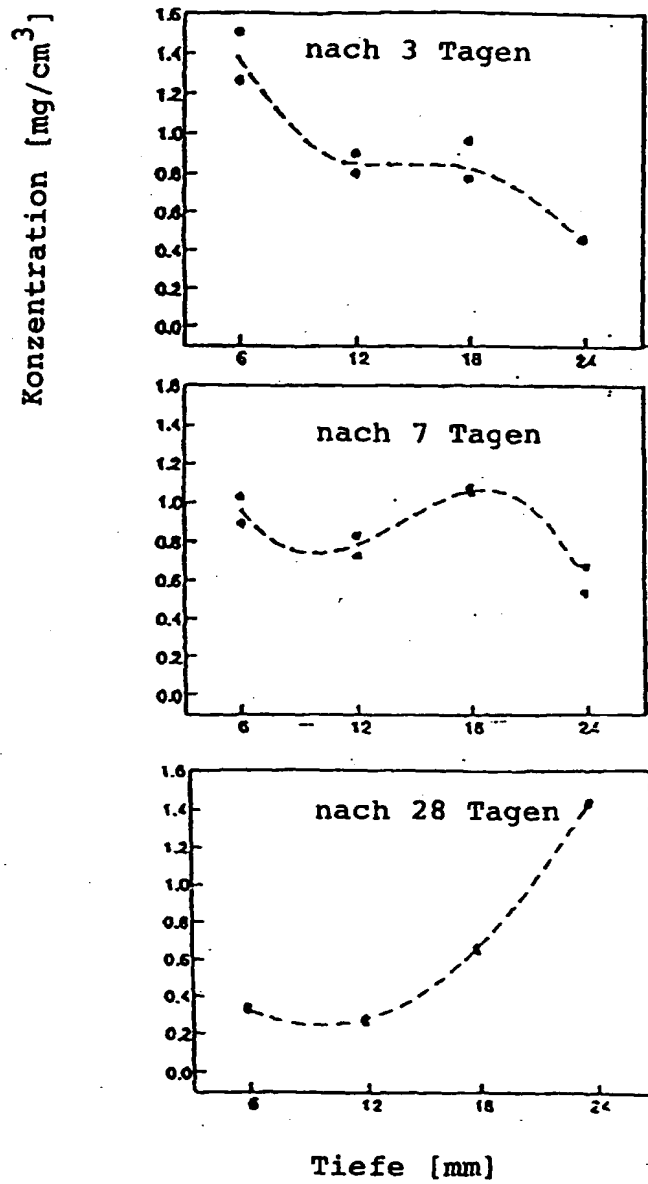
35

40

45

50

55



Figur



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 4346

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y A	NL 6 906 625 A (VLEMMINGS PETRUS M) 2. November 1970 * Ansprüche 1,4 * * Seite 5, Zeile 10 - Zeile 13 * ---	1-10 13	C04B28/02 C04B24/12 /(C04B28/02, 24:12), C04B103:61, C04B111:26, C04B111:72
D, Y A	EP 0 635 463 A (SIKA AG) 25. Januar 1995 * Ansprüche * * Seite 4, Zeile 44 - Zeile 51 * * Seite 7, Zeile 43 - Zeile 47 * -----	1-10 13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Juni 1999	
		Prüfer Rosenberger, J	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1500 03/82 (P4/C03)

BEST AVAILABLE COPY

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 4346

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
NL 6906625	A	02-11-1970	KEINE		

EP 0635463	A	25-01-1995	CH	686368 A	15-03-1996
			AT	171926 T	15-10-1998
			CA	2128298 A	20-01-1995
			DE	59407037 D	12-11-1998
			ES	2068803 T	01-05-1995
			JP	7173650 A	11-07-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BEST AVAILABLE COPY